تأثیر افزودنی Bi_2O_3 بر جدایش فازی مایع- مایع، تبلور و خواص الکتریکی شیشه- سرامیک‌های فروالکتریکی سیستم $PbO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3$ *

سید محمد میرکاظمی[۱]   سمیرا گل زردی[۲]   واهاک مارقوسیان[۳]   علی بیت اللهی[٤]   فائزه صدوقی[٥]

چکیده

در این تحقیق، تأثیر جوانه‌زای اکسید بیسموت بر جدایش فازی مایع- مایع، رفتارتبلور و خواص دی‌الکتریک شیشه سرامیک‌های سیستم $PbO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ که به‌روش تبلور و تف‌جوشی پودر شیشه آماده شده‌اند، با انجام مطالعات SEM، XRD، DTA و LCR بررسی شده است. نتایج مطالعات ریزساختاری نشان دادند که افزودن اکسید بیسموت باعث جدایش فازی مایع – مایع از نوع تجزیه‌ی اسپینودال است، و این تأثیر زیادی بر فرایند جوانه‌زنی و رشد فاز نهایی داشته است. نمونه‌های شیشه در دماهای ℃ ۵۵۷ تا ℃ ٦۳۰ به‌مدت زمان‌های مختلف عملیات حرارتی شدند. نتایج نشان دادند که در حضور اکسید بیسموت، میزان تبلور فاز $PbTiO_3$ افزایش می‌یابد. در همه‌ی نمونه‌ها، ε_r با افزایش زمان عملیات حرارتی افزایش یافت، ولی در نمونه‌ی حاوی جوانه‌زا که به‌مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شده بود، میزان ε_r کاهش یافت. دلیل این رفتار تشکیل احتمالی محلول جامد $PT-Bi_2O_3$ ذکر شد. میزان ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک شیشه سرامیک‌ها به‌ترتیب در محدوده‌ی ۳۳ تا ٦۱ و ۰.۰۰۷ تا ۰.۰۲ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی شیشه- سرامیک، فروالکتریک، تف‌جوشی پودر شیشه، جدایش فازی مایع- مایع، Bi_2O_3

The Effect of Bi_2O_3 Addition on Liquid-Liquid Phase Separation, Crystallization and Dielectric Properties of Ferroelectric Glass-Ceramics in $PbO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3$ System

S. M. Mirkazemi   S. Golezardi   V.K. Marghussian   A. Beitollahi   F. Sadooghi

Abstract

In this study, an attempt has been made to study the effect of Bi_2O_3 addition as nucleating agent on the liquid-liquid phase separation, crystallization and dielectric properties of samples prepared by sintering and crystallization of powdered glass in $PbO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ glass-ceramic system using DTA, XRD, SEM and LCR techniques. The results showed that the addition of Bi_2O_3 resulted in a quite distinct liquid-liquid phase separation, i.e. spinodal decomposition, in as-quenched glass samples with significant effects on the nucleation and crystallization process. Glass ribbons were heat treated at 630-557 ℃ for different lengths of time. Based on the results obtained, it was shown that the addition of Bi_2O_3 promotes the crystallization of $PbTiO_3$. The dielectric constant (ε_r) increased in all heat-treated samples with increasing time except for the sample heat treated for 5 hr for which ε_r decreased. This behavior was attributed to the formation of $PT-Bi_2O_3$ solid solution. The dielectric constant and dissipation factors for the glass-ceramic samples were obtained in the ranges of 33-61 and 0.007-0.02, respectively.

Key Words Glass-ceramic, Ferroelectric, Sintering of powdered glass, liquid-liquid phase separation, Bi_2O_3

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۸۹/۱۱/۲۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۰/۹/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول: استادیار، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(٤) استاد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(٥) دانش آموخته‌ی کارشناسی مهندسی مواد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

شیشه - سرامیک ماده‌ی جامد پُربلوری است که با تبلور تحت کنترل شیشه به‌دست می‌آید. تبلور مطلوب با عملیات حرارتی یک شیشه‌ی مناسب به‌وقوع می‌پیوندد. کنترل تبلور داخلی شیشه باعث جوانه‌زنی مؤثر می‌شود، و کنترل اندازه‌ی عیوب مانند ریزترک و تخلخل را در ریزساختار قطعه بهبود می‌بخشد [1و ۲].

از آنجا که یون Pb^{2+} قابلیت قطبیدگی الکترونی بالایی دارد، نقش مهمی را در بسیاری از مواد فروالکتریک تجاری مانند $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_2$، $PbTiO_3$، $PbNb_2O_6$ و $Pb_5Ge_3O_{11}$ داشته و دارای کاربردهایی نظیر حسگرهای پیروالکتریک و حافظه‌های غیرفرار هستند [3]. تحقیقاتی پیرامون یک گروه جدید از این مواد به‌نام شیشه - سرامیک‌های فروالکتریک شفاف (Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics) انجام شده‌اند. این مواد به‌آسانی می‌توانند شکل داده شده و یا به‌صورت الیاف کشیده شوند، و به‌دلیل اثرات غیر خطی در برابر نور کاربردهای الکترواُپتیکی یافته‌اند. خواص دی‌الکتریک و نوری این نوع شیشه- سرامیک‌ها با خواص فازهای فروالکتریکی آن‌ها به‌صورت تکی فرق داشته و در واقع، تابعی از اندازه‌ی کریستالیست‌ها در زمینه‌ی شیشه می‌باشند [4,5].

جین‌جای‌شو و همکارانش قطعات شیشه- سرامیکی حاوی فاز فروالکتریک $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ را با تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه‌ای ساخته‌اند. پودر شیشه‌ای به‌روش انعقاد ویسکوز (Viscous Coalescence) متراکم می‌شود. بسیاری از شیشه‌هایی که قابلیت تبلور بالایی دارند، به‌راحتی تف‌جوشی نمی‌شوند، چرا که به‌دلیل سطح مخصوص بالای پودر شیشه‌ای جوانه‌زنی و رشد بلورها از سطح ذرات به‌سمت مرکز بیش‌تر شده و این مانع وقوع مؤثر تف‌جوشی برای دست‌یابی به چگالی تئوری می‌شود [6].

کنترل تبلور تیتانات سرب پروسکایتی ($PbTiO_3$) اولین بار توسط هرزاگ و استوکی در سال ۱۹٦۰ و در سیستم SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-PbO گزارش شده است. به‌دلیل برخورداری از ثابت دی‌الکتریک بالا، این شیشه- سرامیک‌ها برای کاربرد در خازن پیشنهاد شده‌اند. در سال ۱۹٦٥، فرایند تبلور $PbTiO_3$ در شیشه‌ها توسط راسل و برگرون مطالعه شده است. آن‌ها به جوانه‌زنی با جدایش فاز شیشه- شیشه پی‌بردند [1]. کوکوبو و همکارانش در سال ۱۹٦۹ تحقیقی در زمینه‌ی تشکیل شیشه و سپس کنترل تبلور در سیستم SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-PbO انجام داده‌اند. آن‌ها تشخیص دادند که با انجام یک عملیات حرارتی دومرحله ای بر روی فاز شیشه‌ای به‌دست آمده، تبلور در بین دماهای ٦۲۰°C و۷٤۰°C رخ می‌دهد. تشکیل فاز تیتانات سرب پروسکایتی ($PbTiO_3$) از فاز پیروکلر ($PbTi_3O_7$) و یا حضور هم‌زمان این دو فاز در شیشه مشاهده شده است [1,7]. لینچ و شلیو در سال ۱۹۸٤ خواص دی‌الکتریکی و ساختار شیشه- سرامیک‌های تیتانات سرب را بررسی کرده و رفتار مخصوصی را در آن‌ها مشاهده کردند که نام آن را گیرداری با قید و بست گذاشتند. آن‌ها ریزساختار شیشه- سرامیک را به‌صورت فاز شیشه‌ای که بلورهای فروالکتریک را احاطه کرده‌اند، تعریف کردند. این رفتار زمانی به‌وقوع می‌پیوندد که فاز شیشه‌ی زمینه منقبض شده و تنش فشاری بر روی ذرات تیتانات سرب ایجاد می‌نماید، و این خود مانع از وقوع استحاله‌ی فاز پاراالکتریک به فروالکتریک می‌شود. در این شرایط، اندازه‌ی بلوری فازهای فروالکتریک در کاربردهای الکترواُپتیک باید کنترل شده و ترجیحاً کم‌تر از μm ۰/۱ باشد [8]. قبل از آن‌ها، گراسمن و ایسارد مقاله‌هایی پیرامون شیشه- سرامیک‌های فروالکتریکی در سیستم PbO-BaO-TiO_2-B_2O_3 به‌چاپ رسانده بودند، و در تحقیقات خود حضور فاز خالص تتراگونال تیتانات سرب را به‌عنوان فاز ابتدایی شیشه-

سرامیک گزارش کردند. با این‌که حضور فاز محلول جامد $(Pb,Ba)TiO_3$ پیش‌بینی می‌شد و آزمون XRD نیز انجام شده بود، ولی دلیل محکمی برای تأیید حضور $PbTiO_3$ خالص و یا محلول جامد $(Pb,Ba)TiO_3$ وجود نداشت [9,10]. سونلی و همکارانش تبدیل فاز تتراگونال $PbTiO_3$ و مکعبی را در سیستم $30PbO-30TiO_2-(40-x)B_2O_3-xBaO$ بررسی کرده‌اند [11]. در برخی از مطالعات انجام شده بر روی چنین سیستم‌هایی، بسته به نوع ترکیب و نسبت اکسیدهای تشکیل دهنده‌ی آن، حضور فاز $PbTi_3O_7$ و برخی از فازهای سیلیکات سرب یا آلومینوسیلیکات سرب در کنار فاز اصلی PT گزارش شده است [12,13]. افزون بر این، به ایجاد فازهای پیروکلر و $PbTiO_3$ مکعبی به‌عنوان فازهای واسطه قبل از تشکیل فاز تتراگونال $PbTiO_3$ اشاره شده است [14,15]. تاکور و همکارانش در کار تحقیقی خود از اکسید بیسموت به‌عنوان جوانه‌زا برای تبلور فاز پروسکایتی تیتانات استرانسیم ($SrTiO_3$) در سیستم شیشه- سرامیک بورسیلیکاتی استفاده کردند و دریافتند که افزودن Bi_2O_3 به فرایند تبلور $SrTiO_3$ کمک می‌کند. آن‌ها بیان کرده‌اند که تبلور این فاز مطلوب به مقدار Bi_2O_3 و نوع عملیات حرارتی بستگی دارد [16و17].

در مقاله‌ی قبلی، تأثیر افزودن Bi_2O_3 بر رفتار تبلور، ریزساختار و خواص الکتریکی تیتانات سرب در سیستم شیشه- سرامیک $PbO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ بررسی شده است [18]. در ادامه‌ی آن تلاش شده است تا در این مقاله تأثیر اکسید بیسموت به‌عنوان جوانه‌زا بر جدایش فازی مایع- مایع، رفتار تبلور و خواص دی‌الکتریکی شیشه - سرامیک‌های فروالکتریکی حاوی فاز تیتانات سرب که به‌روش تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه تهیه شده‌اند، بررسی شود. تا آنجا که نویسندگان مقاله اطلاع دارند، تاکنون تحقیقی در این زمینه گزارش نشده است.

مواد و روش تحقیق

انتخاب مواد اولیه‌ی مناسب با توجه به فاز فروالکتریکی مطلوب (تیتانات سرب و اکسیدهای شیشه‌ساز) صورت گرفت. از میان اکسیدهای شیشه‌ساز، اکسید بور و سیلیس برای این سیستم انتخاب شدند. مواد اولیه‌ی استفاده شده دارای خلوص بالاتر از ۹۹.۵ درصد بودند. این مواد عبارت بودند از: اکسید تیتانیم (TiO_2, Merck 1.00808)، هیدروکسید بور (H_3BO_3, Merck 1.00162)، اکسید سرب (Pb_3O_4, Merck 6080)، اکسید بیسموت (Bi_2O_3, Merck 1.01862)، و سیلیس ستبران با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد.

مواد اولیه‌ی مورد نیاز با دقت 0.01 گرم وزن شدند و در هاون عقیق با یک‌دیگر مخلوط شدند. پس از دست‌یابی به یک مخلوط یکنواخت، مواد مخلوط شده در بوته‌ی آلومینایی قرار داده شد و مجموعه همراه با درپوش آلومینایی در کوره‌ی الکتریکی قرار گرفتند. نمونه‌ها در دمای بین 1360 °C تا 1380 °C ذوب شدند، و سپس در این دما به‌مدت زمان 20 دقیقه نگه‌داشته شدند. مذاب حاصل درون ظرف آب سرد تخلیه و فریت شیشه تهیه شد. فریت حاصل در دمای ۵۰ °C خشک شد و سپس در هاون عقیق ساییده شد و در پایان، از درون الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد.

برای بررسی رفتار حرارتی ترکیبات مختلف شیشه، و تعیین دمای انتقال شیشه (Tg)، دمای نرم شدگی (Ts) و دمای تبلور آن، از دستگاه تحلیل حرارتی STA 1400 استفاده شد. ماده‌ی مرجع مورد استفاده α-Al_2O_3، و جنس بوته‌ها از پلاتین بود. گرمایش نمونه‌ها با سرعت 10 °C/min انتخاب شد.

پودر فریت شیشه با ۳ درصد وزنی چسب PVA (۵٪) برای ساخت قرص‌های پرس شده‌ی مورد نظر مخلوط شد. پودر به‌صورت نمونه‌های یک گرمی با دقت ۰.۰۱ گرم وزن شد. برای عملیات فشردن از

دستگاه پرس دستی با فشار psi ۱۰۰ استفاده شد، و پس از هر بار پرس‌کاری قالب با پنبه‌ی آغشته به الکل و اتیلن تمیز شد.

در مرحله بعدی، نمونه‌ها مطابق با نتایج حاصل از تحلیل حرارتی درون کوره‌ی الکتریکی با محیط هوا عملیات حرارتی شدند. نمونه‌ها در یک مرحله و در دماهای تبلور (برای نمونه‌های بدون جوانه‌زا °C ٦١٧ و برای نمونه‌های حاوی جوانه‌زا °C ۵۷۵) به‌مدت زمان‌های ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ ساعت عملیات حرارتی شدند.

برای بررسی بی‌شکل بودن شیشه‌ها و نیز، بررسی فازهای متبلور شده پس از عملیات حرارتی، از دستگاه پراش سنج اشعه X (JEOL – JDX – 8030) با لامپ مس و فیلتر نیکل استفاده شد.

به‌منظور بررسی جدایش فازی در شیشه‌ها و مورفولوژی فازهای بلورین در شیشه‌های عملیات حرارتی شده، و بررسی ریزساختاری ترکیبات مختلف شیشه قبل و پس از عملیات حرارتی، از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی (PHILIPS-XL30) مجهز به EDS استفاده شد. نمونه‌ها ابتدا با استفاده از رزین اپوکسی مانت سرد شدند و سپس سنباده‌زنی آن‌ها با سنباده‌های ٦٠٠ تا ۱۲۰۰ انجام شد و در پایان، با استفاده از پودر آلومینای میکرونیزه کاملاً پولیش شدند تا سطوحی صاف و صیقلی به‌دست آیند. نمونه‌ها به‌کمک مخلوط HF با غلظت 5% و HNO3 با غلظت 5% به‌مدت زمان 50 ثانیه اچ شدند و سپس توسط لایه‌ی نازکی از طلا پوشش داده شدند.

برای تعیین ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریکی ε_r و تلفات دی‌الکتریک $\tan\delta$، از دستگاه LCR METER نوع (LCR–800 SERIES (GW InsTekR استفاده شد. نمونه‌های پرس شده به‌شکل قرص‌هایی با ضخامت ۲/۵ تا ۳ میلی‌متر بوده و دو سطح آن‌ها کاملاً پولیش‌کاری شدند، و پس از آن سطحی دایره‌ای به قطر ۵ میلی‌متر بر روی نمونه‌ها توسط خمیر نقره کنتاکت‌گذاری شد. در پایان، ε_r و $\tan\delta$ در شیشه‌ی پایه و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای محیط به‌دست آمدند.

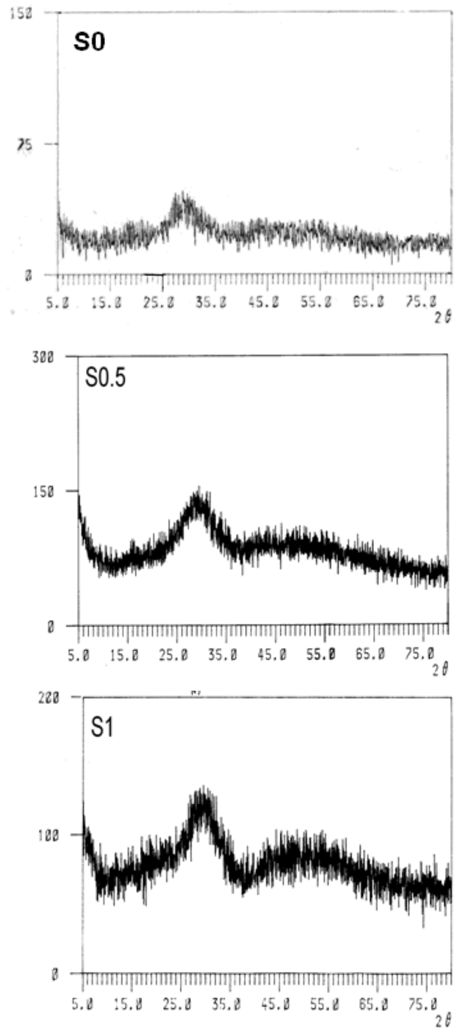
نتایج و بحث

در مطالعات انجام شده مشاهده شده است که شیشه‌های به‌دست آمده اغلب بوراتی و به‌تعداد اندک سیلیکاتی بوده‌اند [11-15]. در این تحقیق، سعی شده است تا تبلور فازهای فروالکتریکی تیتانات سرب در شیشه‌هایی که حاوی دو اکسید شیشه‌ساز SiO_2 و B_2O_3 هستند، بررسی شود. با توجه به نتایج تحقیقات قبل، [18,19]، شیشه‌هایی با ترکیب‌های مختلف مطابق با جدول (۱) ساخته شدند. شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی اکسید بیسموت، با دقت تحلیل XRD، بی‌شکل تشخیص داده شدند (شکل ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی جوانه‌زای Bi_2O_3

شیشه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)				
	PbO	TiO_2	B_2O_3	SiO_2	Bi_2O_3
S0	٤٦.٦٧	٢٣.٣٣	٢٠	١٠	٠
S0.5	٤٦.٦٧	٢٣.٣٣	٢٠	١٠	٠.٥
S1	٤٦.٦٧	٢٣.٣٣	٢٠	١٠	١

برای بررسی ریزساختار شیشه‌ها و جدایش فاز احتمالی در آن‌ها از میکروسکپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصویرهای ریزساختار شیشه‌های S0، S0.5 و S1 در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شیشه‌ی S0 جدایش فازی به‌شکل کروی اتفاق افتاده است. این جدایش فازی شدید و در مقیاسی نسبتاً بزرگ رخ داده است، و نواحی جدایش یافته به‌شکل نسبتاً یکنواختی در زمینه‌ی شیشه پراکنده شده‌اند.

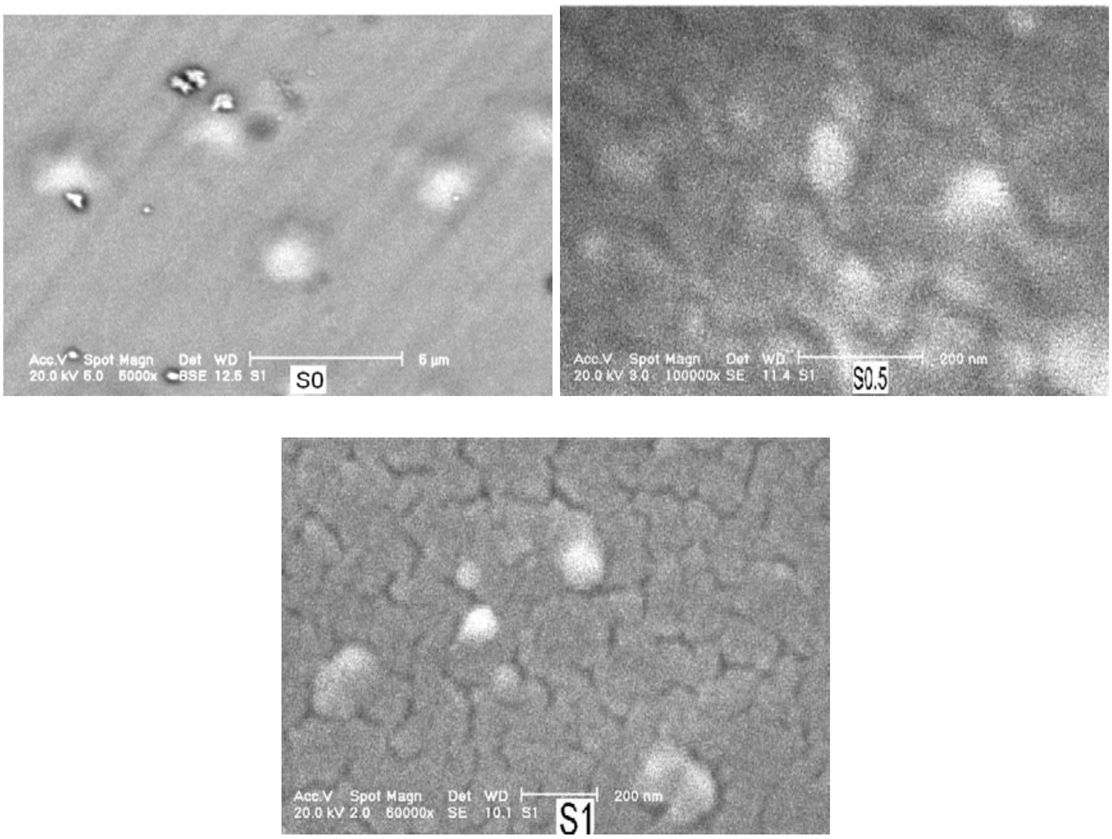


شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به شیشه‌های S0، S0.5 و S1

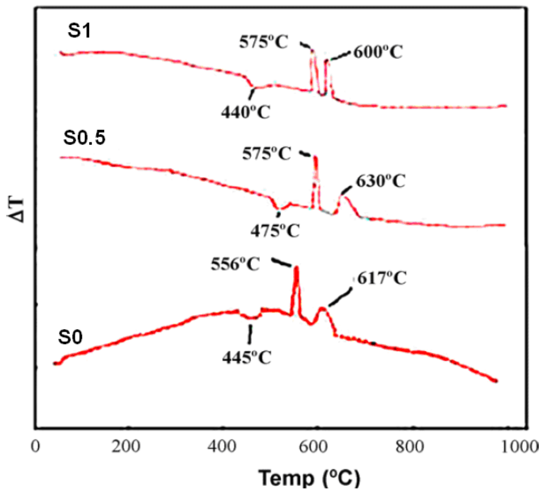
با توجه به بحث و تحلیل ارائه شده در مقاله‌ی قبلی، نواحی قطره شکل غنی از Ti و Pb و احتمالاً B هستند و تبلور فاز $PbTiO_3$ از آن‌ها شروع می‌شود. افزون بر این، زمینه غنی از Si و Pb بوده و در نهایت منجر به تبلور Pb_2SiO_4 خواهد شد [8]. با این‌حال، با اضافه شدن اکسید بیسموت به مجموعه، جدایش فازی ریزتر و از حالت کروی خارج شده و به جدایش اسپینودالی تمایل پیدا کرده است. Bi_2O_3 نسبت به TiO_2 دارای قدرت میدان یونی کم‌تری است و اکسیژن خود را راحت‌تر در اختیار کاتیون‌های با میدان یونی قوی‌تر قرار می‌دهد [20]. بنابراین به نظر می‌رسد که با افزایش میزان اکسیژن در مجموعه، ورود کاتیون‌های با میدان قوی‌تر به درون ساختار پیوسته‌ی شیشه و کسب عدد همسایگی چهار بیش‌تر شده و در نتیجه، الگوی جدایش فازی تغییر یافته است. البته تحلیل دقیق‌تر تأثیر مقادیر کم Bi_2O_3 در چنین شیشه‌هایی نیاز به ابزار و بررسی‌های دقیق‌تری دارد. لازم به ذکر است که جدایش‌های ایجاد شده در شیشه‌های S0.5 و S1 با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی تنها در بزرگنمایی‌های بسیار بالا قابل مشاهده‌اند، در حالی‌که جدایش‌های کروی شکل در شیشه‌ی S0 در بزرگ‌نمایی‌های نه چندان بالا کاملاً دیده می‌شوند. چنین به‌نظر می‌رسد که Bi_2O_3 در این مجموعه با اهدای اکسیژن در درجه‌ی اول به B_2O_3 و SiO_2 و سپس به TiO_2، احتمالاً از تجمع این یون‌ها در نقاط خاص به‌شکل کروی جلوگیری کرده و به بعضی از آن‌ها کمک کرده است تا کمبود اکسیژن خود را جبران کرده و با عدد همسایگی ٤ در شیشه‌ی زمینه باقی بمانند. به‌این ترتیب، الگوی جدایش از حالت کروی و تجمّعی خارج می‌شود. این تغییر نوع جدایش بر روی مُرفولوژی و نحوه‌ی رشد فازهای تبلور یافته حین عملیات حرارتی و خواص دی‌الکتریک نهایی تأثیر خواهد داشت.

در شکل (۳)، نمودارهای تحلیل حرارتی (DTA) برای شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی اکسید جوانه‌زا آورده شده‌اند. همان‌گونه که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، دماهای Tg و Ts با افزایش 0.5 درصد مولی اکسید بیسموت افزایش یافته‌اند، و این احتمالاً به‌دلیل افزایش ویسکوزیته‌ی شیشه در حضور 0.5 درصد Bi_2O_3 و ایفای نقش Bi_2O_3 به‌عنوان اکسید شیشه‌ساز در کنار سیلیس در این شرایط می‌باشد. احتمال دیگر قابلیت پلی‌مریزاسیون Bi_2O_3 در این

سیستم است که می‌تواند سبب افزایش ویسکوزیته در این شرایط شده باشد [20]. قابل توجه است که با افزایش Bi_2O_3 به‌میزان 1 درصد مولی، Tg و Ts کاهش یافته‌اند و این احتمالاً بیان‌گر کاهش ویسکوزیته‌ی سیستم می‌باشد. بنابراین، به‌نظر می‌رسد که مقادیر بالاتر Bi2O3 در سیستم همانند اکسید سرب سبب کاهش ویسکوزیته‌ی سیستم می‌شود. با این‌حال، با وجود کاهش ویسکوزیته اولین پیک تبلور در نمودار DTA مربوط به شیشه‌ی S0.5 در همان دمای 575 °C دیده می‌شود، ولی دومین پیک گرمازا به دمای پایین‌تر کشیده شده است. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌ها در شرایط مختلف عملیات حرارتی شده‌اند. بر اساس نتایج حاصل از بررسی نمونه‌های شیشه‌ای یک‌پارچه که قبلاً توسط همین گروه تحقیقاتی منتشر شده است، [20]، میزان اکسید جوانه‌زا برای نمونه‌های تهیه شده با پرس‌کاری پودر (به‌منظور مقایسه با نمونه‌های یک‌پارچه) به‌میزان 0.5 درصد مولی تعیین شده است. نمونه‌های فوق با کدهای PaHb از یک‌دیگر تفکیک شده‌اند. نماد a معرف میزان اکسید بیسموت است و مقدار عددی آن برابر با 0 و 0.5 می‌باشد. نماد b بیان‌گر زمان رشد بر حسب ساعت است. نمونه‌های پودر پرس‌کاری شده در یک مرحله عملیات حرارتی شده‌اند.



شکل ۲ تصویرهای SEM از ریزساخت شیشه‌ی پایه، S0، (الف)، و شیشه‌های S0.5 (ب) و S1 (پ)



شکل ۳ نمودارهای DTA مربوط به نمونه‌ی شیشه‌ی S0، S0.5 و S1 دانه ریز (زیر ٥٣ میکرون)

جدول ۲ نتایج حاصل از آزمون DTA مربوط به نمونه‌های شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی جوانه‌زای Bi_2O_3.

نمونه	T_g (°C)	T_S (°C)	TC_1 (°C)	TC_2 (°C)
S0	٤٤٥	٤٧٠	٥٥٦	٦١٧
S0.5	٤٧٥	٤٩٠	٥٧٥	٦٣٠
S1	٤٤٠	٤٦٣	٥٧٥	٦٠٠

در نمودار DTA مربوط به شیشه‌ی فاقد جوانه‌زا دو پیک گرمازا وجود دارند. پیک گرمازای اول که نسبتاً باریک است، در دمای ٥٥٦ °C نمایان شده است. پیک گرمازای نسبتاً پهن دوم در دمای °C ٦١٧ ظاهر شده است. برای شناسایی فازهای متبلور شده در دماهای مربوط به این دو پیک گرمازا، نمونه‌ی شیشه‌ای به‌مدت یک ساعت در این دو دما عملیات حرارتی شد. نتایج پراش اشعه‌ی X نشان می‌دهند که در نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای ٥٥٦ °C دو فاز تیتانات سرب $PbTiO_3$ با ساختار مکعبی و Pb_2SiO_4، و در نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای ٦١٧ °C فازهای $PbTiO_3$ تتراگونال و Pb_2SiO_4 تشکیل شده‌اند. از آنجا که در این تحقیق خواص الکتریکی $PbTiO_3$ بررسی شده است، دمای تشکیل فاز تتراگونال به‌عنوان دمای عملیات حرارتی انتخاب شد.

در نمودار DTA مربوط به شیشه‌ی حاوی جوانه‌زای اکسید بیسموت نیز دو پیک گرمازا در دماهای ٥٧٥ °C و ٦٣٠ °C وجود دارند. برای تعیین دمای عملیات حرارتی مناسب، نمونه‌ی شیشه‌ای در دماهای ٥٧٥ °C و ٦٣٠ °C به‌مدت زمان یک ساعت عملیات حرارتی شدند. در هر دو نمونه‌ی عملیات حرارتی شده، فاز PT تتراگونال به‌عنوان فاز اصلی متبلور شده و فاز سیلیکات سربی Pb_2SiO_4 با شدت پایین دیده می شوند، امّا شدت فاز PT در دمای ٥٧٥ °C بیش‌تر است. به این ترتیب، این دما به‌عنوان دمای عملیات حرارتی انتخاب شد. در جدول (۳)، شرایط عملیات حرارتی و فازهای بلوری رشد یافته در نمونه‌های مختلف شیشه- سرامیک ارائه شده‌اند.

جدول ۳ شرایط عملیات حرارتی و فازهای بلوری رشد یافته در نمونه‌های مختلف شیشه- سرامیک فاقد جوانه‌زا و در حضور جوانه‌زای Bi_2O_3

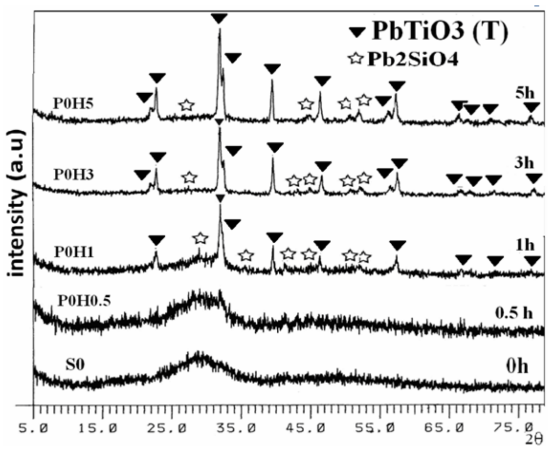
کد شیشه	T_C (°C)	زمان نگهداری در T_C (hr)	فازهای متبلور شده	کد شیشه- سرامیک
S0	٥٧٥	٠.٥	---	P0H0.5
S0	٥٧٥	١	PT(t) + PS	P0H1
S0	٥٧٥	٣	PT(t) + PS	P0H3
S0	٥٧٥	٥	PT(t) + PS	P0H5
S0.5	٦٢٠	٠.٥	PT(ss) + PS	P0.5H0.5
S0.5	٦٢٠	١	PT(ss) + PS	P0.5H1
S0.5	٦٢٠	٣	PT(ss) + PS	P0.5H3
S0.5	٦٢٠	٥	PT(ss) + PS	P0.5H5

نتایج XRD مربوط به نمونه‌های فاقد جوانه‌زا در شکل (٤- الف) نشان داده شده‌اند. با افزایش زمان عملیات حرارتی این نمونه‌ها بر شدت پیک فاز PT

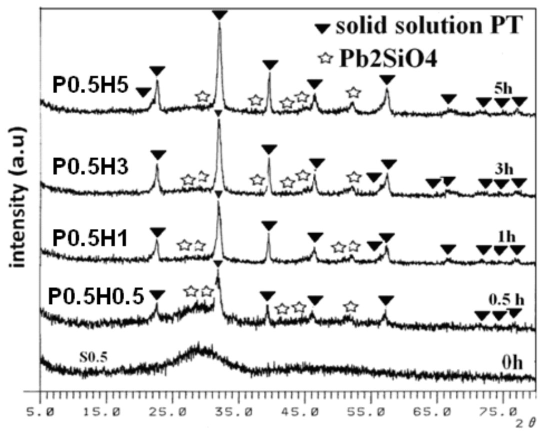
تتراگونال افزوده شده است. دمای عملیات حرارتی همان دمای رشد بلور انتخاب شده است، و انتظار می‌رود که تبلور با افزایش زمان شدت یابد. نتایج به‌دست آمده از XRD این ادعا را تأیید می‌کند.

الگوی پراش نمونه‌های حاوی جوانه‌زا در شکل (٤- ب) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تبلور قابل توجهی در نمونه‌ی P0.5H0.5 در مقایسه با نمونه‌ی P0H0.5 که آمورف مانده است، رخ داده است، و این ثابت می‌کند که Bi_2O_3 به تبلور کمک کرده است. در این نمونه‌ها، پیک‌های دوقلوی PT تتراگونال جای خود را به یک پیک باریک داده است. شدت این پیک نسبت به نمونه‌های بدون بیسموت کاهش یافته است، که این می‌تواند احتمالاً ناشی از تبلور فاز فروالکتریکی PT تتراگونال در کنار محلول جامدی از PT و Bi باشد. در این نمونه‌ها، فاز محلول جامد PT به‌عنوان فاز اصلی متبلور شده و با افزایش زمان عملیات حرارتی، شدت پیک‌های مربوط به آن افزایش یافته است.

در روش تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه، پودر شکل داده شده به‌روش‌های مختلف شکل‌دهی پودر (در اینجا پرس تک‌محوری) تف‌جوشی ناروان (Viscous Sintering) می‌شوند.



(الف)

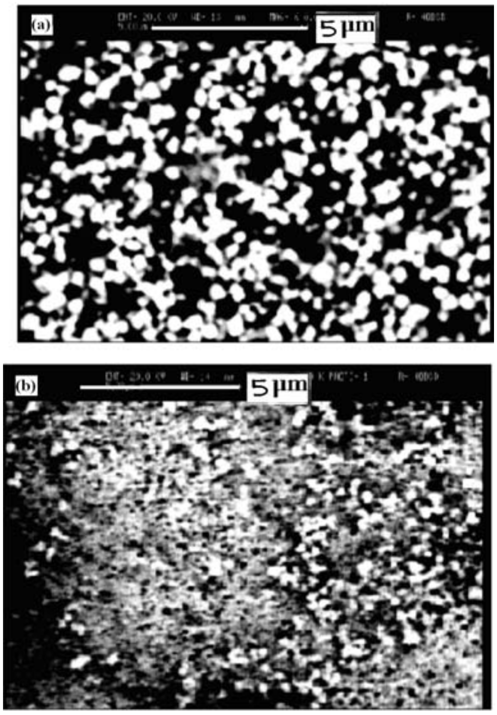


(ب)

شکل ٤ نمودارهای XRD برای نمونه‌های تف‌جوشی شده‌ی پودر شیشه‌ای که در یک مرحله در دمای ^{o}C ۵۷۵ برای نمونه‌های فاقد جوانه‌زا (الف) و ^{o}C ٦٢٠ برای نمونه‌های حاوی جوانه‌زای اکسید بیسموت عملیات حرارتی شده‌اند.

این عملیات برای متراکم شدن نمونه‌ی شیشه‌ای تا قبل از تبلور کامل حین عملیات حرارتی انجام می‌شود و پودر شیشه‌ای با سازوکار انعقاد ویسکوز (Viscous Coalescence) متراکم می‌شود. یکی از مزیت‌های این روش، استفاده از عیوب سطحی به‌عنوان مکان‌های جوانه‌زنی است [۱].

در تصاویر شکل (۵-الف) مشاهده می‌شود که در شیشه- سرامیک‌های تهیه شده به‌روش تف‌جوشی پودر شیشه بدون افزودن جوانه‌زا، نمونه‌ی شیشه- سرامیک به‌خوبی تف‌جوشی نشده است و میزان بالایی از تخلخل در ریزساختار وجود دارد. این وضعیت احتمالاً به‌دلیل تمایل شدید این سیستم به تبلور بوده است. بسیاری از شیشه‌هایی که قابلیت تبلور بالایی دارند به‌راحتی تف‌جوشی نمی‌شوند، زیرا به‌دلیل سطح مخصوص بالای پودر شیشه‌ای جوانه‌زنی و رشد بلورها از سطح ذرات به‌سمت مرکز بیش‌تر انجام شده و این مانع از وقوع مؤثر تف‌جوشی به‌منظور دست‌یابی به چگالی تئوری می‌شود. در شکل (۵- ب) مشاهده می‌شود که اکسید بیسموت در نقش جوانه‌زا عمل کرده و با ایجاد مواضع بیش‌تر جوانه‌زنی و ایجاد تعداد بیش‌تری بلور در واحد حجم، ریزتر شدن ریزساختار و تف‌جوشی بهتر قطعه را نتیجه داده است. همان‌طور که در شکل (٤) دیده می‌شود، الگوی پراش نمونه‌ی P0.5H0.5 تبلور قابل توجهی را در مقایسه با الگوی پراش نمونه‌ی P0H0.5 که آمورف مانده است، نشان می‌دهد، و این نشان‌گر آن است که Bi_2O_3 تبلور بهتر کرده است. در نمونه‌های حاوی Bi_2O_3، فاز محلول جامد PT به‌عنوان فاز اصلی متبلور شده و با افزایش زمان عملیات حرارتی، شدت پیک‌های مربوط به آن افزایش یافته است.



شکل ۵ تصویرهای SEM از ریزساختار نمونه‌های P0H5 (الف) و P0.5H5 (ب)

اندازه گیری ثوابت شبکه

ثوابت شبکه‌ی تتراگونال (a و c) و میزان تتراگونالیته که با نسبت c/a نشان داده می‌شود، با استفاده از الگوی پراش اشعه‌ی X اندازه‌گیری می‌شوند. برای محاسبه‌ی این ثوابت از رابطه‌ی زیر استفاده می‌شود [22] :

$$\mathrm{Sin}^2_{hkl}\,\theta = \lambda^2\,(h^2+k^2) / 4a^2 + \lambda^2 l^2 / 4c^2$$

که در آن، θ زاویه‌ی پراش مربوط به صفحه‌های hkl بر حسب درجه و λ طول موج اشعه‌ی تابانده شده بر حسب Å می‌باشد. ثوابت شبکه‌ی محاسبه شده برای بلور تتراگونال PT در نمونه‌های فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زا در جدول (۳-٤) آورده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمونه‌های فاقد جوانه‌زا تتراگونالیتی با افزایش زمان افزایش یافته است. نتایج به‌دست آمده از XRD نیز این نتیجه را تأیید می‌کنند. این رفتار ناشی از تبلور بیش‌تر PT تتراگونال است. افزون بر این، تتراگونالیتی نمونه‌های حاوی جوانه‌زا (به‌جز در نمونه‌ی P0.5H5) نیز با افزایش زمان افزایش یافته است. به‌نظر می‌رسد که این رفتار ناشی از تبلور بیش‌تر فاز محلول جامد PT و Bi در مقایسه با PT تتراگونال در این نمونه باشد.

جدول ۳ ثوابت شبکه‌ی محاسبه شده برای بلور تتراگونال PT

نمونه	a (Å)	c (Å)	تتراگونالیته c/a
P0H1	٤.۳۳	٤.٤	۱.۰۱٦
P0H3	٤.۳۳	٤.٤۳	۱.۰۲٤
P0H5	٤.۳۳	٤.٤٤	۱.۰۲۵
P0.5H0.5	٤.۳٤	٤.٤	۱.۰۱۵
P0.5H1	٤.۳٤	٤.٤۲	۱.۰۱۹
P0.5H3	٤.۳٤	٤.٤۷	۱.۰۳۱
P1H5	٤.۳۳	٤.٤۵	۱.۰۲۷

اندازه گیری خواص الکتریکی

خواص دی‌الکتریک اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های شیشه- سرامیک در فرکانس‌های مختلف و در دمای اتاق، در جدول (٤) نشان داده شده‌اند. اندازه‌گیری هر یک از عوامل چهار بار برای هر نمونه تکرار شده است و میانگین آن‌ها در این جدول گزارش شده است.

با انجام عملیات حرارتی بر روی شیشه‌ی پایه فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زا، ε_r افزایش یافته است. در سیستم‌های شیشه- سرامیک، عوامل بسیاری بر خواص دی‌الکتریک آن‌ها مؤثرند. این عوامل مؤثر عبارتند از: درصد وزنی فاز فروالکتریک متبلور شده، تأثیر تنش زمینه بر روی کریستالیت‌های متبلور شده درون شیشه، خواص دی‌الکتریک فاز زمینه، میزان تبلور فازهای غیرفروالکتریک درون سیستم و خواص دی‌الکتریک آن‌ها، اثر جای‌گزینی بعضی از یون‌های موجود در سیستم در ساختار فاز بلورین مطلوب و توزیع اندازه‌ی ذرات فازهای بلورین. اثر اندازه‌ی دانه یکی از عوامل بسیار مؤثر بر این خواص می‌باشد. تأثیر اندازه‌ی دانه بر خواص فروالکتریک‌ها که عمدتاً اکسیدهای پروسکایتی هستند، از اهمیت بسیاری برخوردار است.

همان‌گونه که در جدول (٤) مشاهده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌های فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زا با افزایش زمان عملیات حرارتی افزایش یافته است. با توجه با نتایج حاصل از XRD که افزایش شدت فاز تتراگونال با افزایش زمان را نشان می‌دهند، انتظار می‌رود که ثابت دی‌الکتریک نیز با افزایش زمان افزایش یابد.

در نمونه‌های حاوی جوانه‌زا، ε_r برای نمونه‌ی P0.5H5 با افزایش زمان عملیات حرارتی کاهش یافته است. این کاهش ممکن است به‌دلیل تشکیل محلول جامد بین PT و Bi باشد. از آنجا که پلاریزاسیون و شعاع یونی بیسموت نسبت به سرب کم‌تر است، با

جانشینی بیسموت به‌جای سـرب در شـبکه‌ی تیتانـات پلاریزاسیون خودبه‌خودی کاهش یافته و شبکه نسـبت به حالتی که تنها سرب وجود دارد کوچـک‌تـر شـده و تتراگونـالیتی نیـز کـاهش مـی‌یابـد. نتـایج حاصـل از اندازه‌گیری تتراگونالیتی ایـن نتیجـه را تأییـد مـی‌کنـد (جدول ۳).

با توجه به تـأثیر جوانـه‌زایـی اکسـید بیسـموت، ممکن است مانعی برای حرکت دیوار سـامان بـه‌دلیـل افزایش مرز دانه‌ها ایجاد شود، و تنش‌های بسیار بزرگ وارده از جانب مرز دانه‌های فـراوان بـه دوقطبـی‌هـای الکتریکی واقع در سـلول واحـد سـاختار پروسـکایتی باعث کاهش پلاریزاسیون و قابلیت نفـوذ دی‌الکتریـک شده باشد.

مشـاهده مـی‌شـود کـه مقـادیر ε_r مربـوط بـه نمونه‌های یک‌پارچه، [18]، نسبت به نمونه‌های فشـرده شده به‌میزان قابل توجهی بالاترند. این بـه‌دلیـل تمایـل شدید سیستم شیشه‌ای فوق برای تبلـور و عـدم وقـوع کامل تف‌جوشی قطعه است، به‌گونه‌ای که درصد قابـل توجهی از تخلخـل در ریزسـاختار بـاقی مانـده اسـت. می‌دانیم که فرایند پلاریزاسیون همراه با حرکـت دیـوار سامان فروالکتریکی است. مرز دانـه عامـل مـؤثری بـر حرکت دیوار سامان‌های فروالکتریک در مـواد ریزدانـه است، و تأثیر آن در دانه‌های بزرگ ناچیز است. مقـدار ε_r در نمونه‌های یک‌پارچه که دارای 0.5 درصد مـولی جوانه‌زای اکسید بیسموت هستند نسبت به نمونـه‌هـای فاقد جوانه‌زا بزرگ‌تر است. با افزودن 0.5 درصد مولی جوانـه‌زا در سیسـتم، انـدازه‌ی دانـه‌هـا در ریزسـاختار کوچک‌تر شده است، امّـا اکسـید بیسـموت جوانـه‌زای مؤثری برای تبلور فاز PT تتراگونال است، به‌طوری که احتمـالاً میـزان تبلـور فـاز PT تتراگونـال در حضـور جوانـه‌زا افـزایش مـی‌یابـد. بـا افـزایش درصـد فـاز فروالکتریک در سیسـتم، ε_r افـزایش یافتـه و بـا تـأثیر کاهش اندازه‌ی دانه در سیستم همراه می‌شود.

جدول٤ خواص دی‌الکتریک برای نمونه‌های شیشه- سرامیک تهیه شده به روش پرس‌کاری پودر شیشه، فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زای Bi_2O_3، در فرکانس‌های KHz ۱ و 10 KHz و دمای اتاق.

	f = 1 KHz		f = 10KHz	
نمونه	ε_r	Tanδ	ε_r	Tanδ
P0H0.5	۳۳.۳٦	۰.۰۰۷	۳۳.۰۵	۰.۰۰۱
P0H1	٤٥.٦۲	۰.۰۰٤	٤٤.۳۹	۰.۰۰۰۷
P0H3	٤۹.٦۸	۰.۰۱	٤۸.۸٥	۰.۰۰٦
P0H5	٥۳.۸۳	۰.۰۲	٥۲.۷۳	۰.۰۰۷
P0.5H0.5	۳۹.۷٥	۰.۰۰۷	۳۹.۲۷	۰.۰۰۲
P0.5H1	٥۱.۷	۰.۰۱	٥۰.۹۳	۰.۰۰٦
P0.5H3	٦۱.۱٤	۰.۰۱	٦۰.۳	۰.۰۰۱
P0.5H5	٥۷.۰۹	۰.۰۲	٥٤.۰۷	۰.۰۲

از طرف دیگر، اتلاف دی‌الکتریـک در ایـن نمونـه نیـز بیش‌تر از سایر نمونه‌ها است، که این می‌تواند ناشـی از حرکت دیوار سامان‌هـای فروالکتریـک باشـد. بـه‌طـور کلی، تلفـات دی‌الکتریـک در نمونـه‌هـای حـاوی 0.5 درصد جوانه‌زا از نمونـه‌هـای فاقـد جوانـه‌زا بـیش‌تـر می‌باشد. بالا بودن هم‌زمان ثابت دی‌الکتریک و تلفـات دی‌الکتریک از حرکت سامان‌های فروالکتریک حکایت دارد. در روش تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه، ممکـن است تتراگونالیتی به‌دلیل ایجاد محلول جامد توسط Bi و PT و با توجه به کم‌تر بودن پلاریزاسیون Bi نسـبت به Pb کاهش یافته و نیز، پلاریزاسـیون خودبـه‌خـودی کاهش یافته باشد. این مسئله می‌تواند ناشـی از وجـود تنش‌های بسیار بزرگ وارده از جانب مـرز دانـه‌هـا بـه دوقطبی‌های الکتریکی واقـع در سـلول واحـد سـاختار پروسـکایتی باشـد، بـه‌گونـه‌ای کـه منجـر بـه کـاهش پلاریزاسیون فروالکتریک و قابلیت نفـوذ دی‌الکتریـک شده است. کاهش ضریب نفوذپـذیری دی‌الکتریـک بـا افزایش فرکانس به‌دلیـل افـزایش تلفـات دی‌الکتریـک

است که عمدتاً ناشی از مهاجرت یون‌ها در ساختار ماده می‌باشد. یون‌های قلیایی متحرک یا بارهای آزاد ناقل در شیشه- سرامیک‌ها می‌توانند به هنگام اعمال جریان الکتریکی رانده شوند. افزون بر این، مهاجرت یون‌ها در تلفات دی‌الکتریک تا 1 MHz نیز نقش دارد. مقاومت ماده‌ی الکترود و تغییرات اَمپدانس سری آن در اتصال با دی‌الکتریک نیز موجب افزایش تلفات دی‌الکتریک در فرکانس‌های بالا می‌شود [۷].

نتیجه گیری

۱. سیستم شیشه‌ی پایه دارای جدایش فازی از نوع قطره‌ای است و با حضور اکسید بیسموت، الگوی جدایش فازی از حالت قطره‌ای به اسپینودالی تغییر می‌کند.

۲. اکسید بیسموت نقش مؤثری در جوانه‌زایی برای فاز فروالکتریک PT تتراگونال بازی می‌کند. افزودن 0.5 درصد مولی Bi_2O_3 به شیشه‌ی پایه، موجب کاهش دمای لازم برای تشکیل PT تتراگونال در سیستم و ریزدانگی و یکنواختی ریزساختار شده و همچنین، سبب افزایش تتراگونالیتی شبکه و ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریک قطعه شده است.

۳. افزایش زمان عملیات حرارتی نمونه‌های حاوی جوانه‌زا تا ۵ ساعت، تأثیر منفی بر روی خواص الکتریکی داشت، به‌گونه‌ای که سبب کاهش تتراگونالیتی شبکه و کاهش ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریک در دمای اتاق، و احتمالاً تشکیل محلول جامدی از PT و Bi شده است.

٤. نمونه‌های شیشه- سرامیک تهیه شده به‌روش یک‌پارچه دارای مقادیر بالاتری از ε_r نسبت به نمونه‌های پرس شده بودند. علت آن سرعت بالای تبلور شیشه‌ی حاوی اکسید بیسموت و در نتیجه، تف‌جوشی ضعیف بدنه و وجود تخلخل فراوان در آن عنوان شد.

مراجع

1. Holand, W., Beall, G., "Glass-ceramic technology", p XV, Westerville, American Ceramic Society, (2002).

۲. مارقوسیان، و. ، "شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران، ص ٣٦٥، (١٣٨٥).

3. Pengpat, K., Holland, D., "Ferroelectric glass-ceramics from the PbO–GeO2–Nb2O5 system", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp: 2951–2958, (2004).

4. Gupta, P. , Jain, H., Williams, D. B., "Observation of ferroelectricity in a confined crystallite using electron-backscattered diffraction and piezoresponse force microscopy", Applied Physics Letters, Vol. 87, pp. 172903-172905, (2005).

5. Borrelli, N. F. , Layton, M. M. , "Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems",*Journal of Non-Crystalline Solids.,* Vol. 6, pp. 197-212, (1971).

6. Shyu, J., Chen, Ch., "Sinterable ferroelectric glass-ceramics containing (Sr, Ba)Nb2O6 crystals", Ceramics International, Vol29, pp. 447-453, (2003).

7. Kokubo, T., Tashiro, M., "Thin-film capacitors made from glass-ceramic containing PbO and TiO2", J. Cer Soc Jap, Vol. 78, pp. 58-63, (1970).

8. Lynch, S.M., Shelby, J.E. "Crystal Clamping in Lead Titanate Glass-Ceramics", *J. Am. Cer. Soc*, Vol. 61, pp. 424-427, (1984).

9. Grossman, D. G., Isard, J.O. "Lead Titanate Glass-Ceramics", *J. Am. Cer. Soc*, Vol 52, pp. 230-31 (1969).

10. Grossman, D. G., Isard L.O. "Crystal Clamping in PbTiO3, Glass-Ceramics", *J. M ater. Sci,* Vol. 4, pp. 1059-63, (1969).

11. Lee, S. W., Shim, K. B., Auh, b. K., Knott, P., "Ferroelectric anomaly in the differential thermal analysis of PbTiO3 glass", Materials Letters, Vol. 38, pp. 356-359, (1999).

12. Aykan, K., "A Novel Lead Titanate, PbTi3O7", *J. Am. Cer. Soc*, Vol.10, pp: 577-582, (1968).

13. Cannillo, V., Manfredini, T., Francesca, M. M., Emma, T., Minayb, J. Boccaccini, A. R. "Characterization of glass matrix composites reinforced with lead zirconate titanate particles", *Materials Science and Engineering*, Vol.399, pp. 281–291, (2005).

14. Leite, E. R., Paris, E. C., Longo, E. "Topotatic-Like Phase Transformation of Amorphous Lead Titanate to Cubic Lead Titanate", *J. Am. Cer. Soc.*,Vol. 85, pp. 2166–70, (2002).

15. Russell, C. K., Bergeron, C. G. "Structural Changes Preceding Growth of a Crystalline Phase in a Lead Silicate Glass", *J. Am. Cer. Soc, Discussions and Notes*, pp. 102-103,(1965).

16. Thakur, O.P., Kumar, D., Parkash, O. , Pandey, L. "Electrical characterization of strontium titanate borosilicate glass ceramics system with bismuth oxide addition using impedance spectroscopy", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.78, pp. 751-759, (2003).

17. Thakur, O .P., Kumar, D., Parkash, O., Pandey, L. "Dielectric behaviour of strontium titanate glass ceramics with bismuth oxide addition as nucleating agent" , Indian J. Phys, Vol 71A (2), pp.161-172, (1997).

18. Golezardi, S., Marghussian, V.K., Beitollahi, A., Mirkazemi ,S.M. "Crystallization behavior, microstructure and dielectric properties of lead titanate glass ceramics in the presence of Bi_2O_3 as a nucleating agent", *Journal of the European Ceramic Society 30*, pp.1453–1460,(2010)

۱۹. گل زردی، س. ، مارقوسیان، و . ، میرکاظمی، س. م. ، بیت اللهی، ع. ، "اثر تغییر ترکیب بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی شیشه - سرامیک فرو الکتریکی در سیستم" $PbO-BaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ ، فصلنامه سرامیک ایران،شماره ۱۶ و ۱۷، ص۴۰-۴۹ ، بهار (۱۳۸۸).

20. Volf, M. B. "Chemical approach to glass", Amsterdam, ELSEVIER, (1984).

21. Choudhury, S., Li , Y.L., Krill, C., Chen, L.Q., "Effect of grain orientation and grain size on ferroelectric domain switching and evolution: Phase field simulations", Acta Materialia, Vol. 55, pp.

1415–1426, (2007).

22. Cullity, B. D. "Elements of X-Ray Diffraction", pp. 88-89, Addition – Wesley Inc. Second Edition, (1977).